

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



## Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

209 182

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 07 C 19/02  
C 07 C 19/06  
C 07 C 17/38

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2413 995

(22) 05.07.82

(44) 25.04.84

- (71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD-DD;  
(72) SCHMIDT, PETER, DIPL.-CHEM.; HARMS, UWE, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;  
HOESE, WERNER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; KNOLL, HERBERT, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM., DD  
(73) siehe (72)  
(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD PATENTABTEILUNG 4400 BITTERFELD

(54) VERFAHREN ZUR TROCKNUNG VON CHLORKOHLNWASSERSTOFFEN

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur adsorptiven Trocknung von Chlorkohlenwasserstoffen des Siedebereiches 40 bis 150°C mit zeolithischen Molekularsieben nach dem Temperaturwechselprinzip. Erfindungsgemäß wird die der Adsorptionsphase folgende Spül- bzw. Desorptionsphase in 3 Teilschritten durchgeführt, wobei im ersten Teilschritt eine Spülung mit einem Spülgas bei Umgebungstemperatur, im zweiten Teilschritt eine Spülung mit einem Spülgas unter Aufheizung des Adsorptionsmittelbettes auf 75–90°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 1,0 bis 1,5 Grad/Min. erfolgt, wobei sämtliche am Adsorbens haftengebliebenen Reste an Chlorkohlenwasserstoff entfernt werden. Im dritten Teilschritt erfolgt unter Spülung mit einem Spülgas eine Aufheizung des Adsorptionsmittelbettes auf 220 bis 270°C bei einer Temperaturanstiegsrate von 0,8 bis 1,25 Grad/Min., wobei die Desorption des adsorbierten Wassers eintritt. Als Spülgas wird bevorzugt Stickstoff eingesetzt. Als besonders wirtschaftlich hat es sich herausgestellt, wenn die Teilschritte 1 und 2 der Spül- bzw. Desorptionsphase in einem Zeitverhältnis von 1:4 oder höher durchgeführt werden und im zweiten Teilschritt eine durchschnittliche Abströmgeschwindigkeit zwischen  $1,8$  und  $2,0 \cdot 10^{-2}$  kg Chlorkohlenwasserstoff/kg Spülgas · Min. eingehalten wird.

OZ-Nr. 2266

Verfahren zur Trocknung von ChlorkohlenwasserstoffenAnwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trocknung von Chlorkohlenwasserstoffen, wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlorethan u.a. bzw. Gemischen davon, mit zeolithischen Molekularsieben, bei dem das Einsatzprodukt durch Adsorber geleitet wird, in denen im Wechsel Adsorptions-, Spül- bzw. Desorptions- sowie Kühlphasen nach dem Temperaturwechselprinzip durchgeführt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, daß zur Trocknung von Gasen Adsorptionsverfahren auf der Basis von Adsorbentien wie Aluminiumoxid, Kieselgel oder zeolithischer Molekularsieben technisch in vielfältiger Weise Anwendung finden.

Dagegen sind in der Literatur nur wenige Verfahren beschrieben, in denen organische Flüssigkeiten oder Flüssiggase adsorptiv getrocknet werden.

In der DD-PS 85072 ist ein Verfahren zur Trocknung und Reinigung von Flüssigkeiten bzw. Flüssiggasen mit Adsorbentien, z. B. zeolithischen Molekularsieben, beschrieben, die zur Polymerisation neigen. Zur vollständigen Entfernung der Produktflüssigkeit vom Adsorptionsmittel nach der Adsorptionsstufe mit dem Ziel, die Polymerisation auf dem Adsorbens ver-

bliebener Reste an Produktflüssigkeit während der Desorption zu verhindern, wird diese Verfahrensstufe in folgenden Teilschritten durchgeführt:

1. Herausdrücken der verbliebenen Flüssigkeit mit Inertgas
2. Spülen mit einer Flüssigkeit, die selbst nicht polymerisiert und die Produktflüssigkeit vom Adsorbens gut löst
3. thermische Regenerierung des Adsorbens.

Die DD-PS 104550 behandelt die Reinigung und Trocknung technischer Kohlenwasserstoff-Fraktionien in flüssiger Phase durch Adsorption an Molekularsieben. Verfahrensgemäß werden 2 Adsorptionseinheiten, die mit unterschiedlichen Molekularsiebtypen beschickt sind, hintereinandergeschaltet. In der 1. Adsorptionseinheit, die mit Molekularsieb 3A oder 4A gefüllt ist, erfolgt die Trocknung der Kohlenwasserstoff-Fraktion, in der 2. Adsorptionseinheit, die weitporige Molekularsiebtypen wie 5A oder 13X enthält, erfolgt die Abtrennung von Verunreinigungen, wie z.B. Aminen, Mercaptanen und Lösungsmitteln. Als technische Kohlenwasserstoff-Fraktionien werden Olefinfraktionen mit 2 bis 8 C-Atomen, Diolefinfraktionen und technisches Butadien bzw. Isopren genannt. Die Desorption erfolgt in den Teilschritten:

1. Ablassen des flüssigen Restes
2. getrennte Spülung der 2 Adsorptionseinheiten mit einem Inertgas bei ca. 40°C
3. Desorption der mit Wasser beladenen 1. Adsorptionseinheit durch ein trockenes Inertgas bei ca. 300°C und anschließendes Hindurchleiten desselben noch heißen und nunmehr feuchten Desorptionsgases durch die 2. Adsorptionseinheit zur Entfernung der Verunreinigungen, wie z.B. Aminen, Mercaptanen und organischer Lösungsmittel.

Die DE-OS 2356551 beinhaltet die Entfernung von Wasser und Schwefelverbindungen aus Olefinen enthaltenden Kohlenwas-

serstoffen durch Adsorption an Molekularsieben. Die entscheidende Desorptionsstufe wird in folgenden Teilschritten durchgeführt:

1. Ablassen der im Adsorber verbliebenen Flüssigkeit
2. Spülung im Gleichstrom mit einem nicht sorbierbaren, höchstens 250 ppm Wasser enthaltenden Verdrängungsgas in einer Menge von 2 bis 20 kg Verdrängungsgas pro Mol. am Adsorbens verbliebenen Kohlenwasserstoffs bei  $-18^{\circ}\text{C}$  bis  $149^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $21^{\circ}\text{C}$
3. Spülung mit einem sorbierbaren heißen Verdrängungsgas im Gleichstrom. Beendigung der Spülung erst dann, wenn die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Ausgang des Adsorbensbettes kleiner  $50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $28^{\circ}\text{C}$ , beträgt.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein einfaches Verfahren zur Trocknung von Chlorkohlenwasserstoffen, wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlorethan u.a. bzw. Gemischen davon, mit zeolithischen Molekularsieben nach dem Temperaturwechselprinzip, das sich durch Erreichen einer hohen Arbeitskapazität des zeolithischen Molekularsiebes und durch eine äußerst geringe Zersetzung des Chlorkohlenwasserstoffes auszeichnet.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde ein Verfahren der Temperaturwechseladsorption zur Trocknung von Chlorkohlenwasserstoffen, die im Bereich von  $40$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  siedend, wie z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlorethan u.a. bzw. Gemischen davon, gefunden, das sich durch Zuverlässigkeit und einfache Durchführung auszeichnet und das in Anlagen mit 2 oder mehr Adsorptionsmittelbetten, die sich zyklisch wechselseitig in Adsorptions-, Spül- bzw. Desorptions- sowie Kühlphasen befinden, zur Anwendung kommen kann.

Erfindungsgemäß wird dabei die Spül- bzw. Desorptionsphase nach der Adsorptions- und vor der Kühlphase in drei Teilschritten durchgeführt. Im ersten Teilschritt wird eine Spülung mit einem Spülgas, bevorzugt Stickstoff, im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung durchgeführt, ohne daß dabei Wärme zugeführt wird. Die Zeitdauer dieses Teilschrittes, bei dem ein Teil der sich im Zwischenkornvolumen und der Sekundärporenstruktur des zeolithischen Molekularsiebes befindlichen Chlorkohlenwasserstoffe entfernt wird, soll 25 % der Zeitdauer des zweiten Teilschrittes nicht übersteigen. Die Spülmittelmenge in der Zeiteinheit entspricht dabei zweckmäßigerweise der Spülmittelmenge pro Zeiteinheit im zweiten Teilschritt.

Im zweiten Teilschritt wird die Spülung mit einem Spülgas, bevorzugt Stickstoff, im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung bei einem Temperaturanstieg des Adsorptionsmittelbettes auf 75 bis 90°C, einer Temperaturanstiegsrate von 1,0 bis 1,5 Grad/Min. und einer durchschnittlichen Abströmgeschwindigkeit von mehr als  $1,8 \cdot 10^{-2}$  kg Chlorkohlenwasserstoff/kg Spülgas·Min. fortgesetzt. Als besonders wirtschaftlich wurde gefunden, wenn eine durchschnittliche Abströmgeschwindigkeit von  $1,8 \cdot 10^{-2}$  kg bis  $2,0 \cdot 10^{-2}$  kg Chlorkohlenwasserstoff/kg Spülgas·Min. eingehalten wird. Dabei wird eine vollständige Entfernung der Chlorkohlenwasserstoffe aus der Adsorptionsmittelschicht erreicht bei einem mittleren Spülmittelverbrauch und in einer solchen Zeitdauer, die den berechneten zyklischen Ablauf nicht gefährdet. Zwar könnten Spülmittelverbrauch oder Spüldauer noch vermindert werden, die Effektivität des Verfahrens, die sich in der größten Abströmgeschwindigkeit darstellt, wäre dann jedoch nicht gegeben, da mit steigender Spülmittelmenge pro Zeiteinheit die Spüldauer sich bis zur vollständigen Entfernung der Chlorkohlenwasserstoffe nicht gleichermaßen verringert. Eine zu hohe Spülmittelmenge mit zwar kürzerer

Spüldauer ist dabei nicht nur im ökonomischen Sinne unvorteilhaft, sondern würde auch das Auffangen der aus dem Adsorptionsmittelbett entfernten Chlorkohlenwasserstoffe komplizieren. Ein sehr geringer Spülmitteldurchsatz wäre zwar in diesem Fall günstig, doch würden dann die Spülschritte mehr Zeit als im verfahrensmäßigen Ablauf zur Verfügung steht beanspruchen.

Im dritten Teilschritt der Spül- bzw. Desorptionsphase nach der vollständigen Entfernung der Chlorkohlenwasserstoffe aus dem Adsorptionsmittelbett setzt die Desorption des in der Adsorptionsphase adsorbierten Wassers ein, indem eine Aufheizung des Adsorptionsmittelbettes auf 220 bis 270°C mit einem Desorptionsgas, vorzugsweise Stickstoff, das im Gegenstrom strömt, vorgenommen wird. Die Temperaturanstiegsrate soll dabei 0,8 bis 1,25 Grad/Min. betragen.

#### Ausführungsbeispiel

300 g aktives Molekularsieb vom Typ 4A wurden in einen Adsorber gefüllt und anschließend mit 1,2-Dichlorethan (durchschnittlicher Wassergehalt ca. 0,2 Masseprozent) bis zum Durchbruch beaufschlagt. Die lineare Strömungsgeschwindigkeit bei dem Versuch betrug 6,5 cm/min. Das getrocknete, abfließende 1,2-Dichlorethan hatte eine Restfeuchte von kleiner als 20 ppm und die erzielte Beladungskapazität des Molekularsieves 4A betrug 15 g H<sub>2</sub>O/100 g aktives Molekularsieb 4A. Die sich anschließende Regenerierung des Molekularsieves wurde in folgenden Teilschritten durchgeführt:

1. Ablassen des sich im Adsorber befindlichen 1,2-Dichlorethan
2. Spülung mit trockenem Stickstoff unter Normalbedingungen im Gegenstrom. Spüldauer 15 Minuten; Spülgasmenge 320 l/h
3. Spülung mit trockenem Stickstoff im Gegenstrom unter gleichzeitiger Aufheizung des Molekularsieves auf ca. 90°C

(Aufheizrate 1,25 Grad/min.). Nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur wurde eine solche Spülgasmenge durch den Adsorber geschickt, daß eine Abströmgeschwindigkeit von  $2,0 \cdot 10^{-2}$  kg Chlorkohlenwasserstoff/kg Stickstoff. Min. erzielt wurde. Die Zeitdauer für Aufheizung und Abspülung betrug 105 Min., die Spülgasmenge 320 l/h.

4. Desorption des adsorbierten Wassers mit trockenem Stickstoff bei 250°C (Aufheizrate 1,25 Grad/Min.) und einer Spülgasmenge von 320 l/h für eine Dauer von 5 h.

Nach Kühlung des Molekularsiebes mit trockenem Stickstoff auf Raumtemperatur (Spülgasmenge 320 l/h, Dauer 3 h) folgte der nächste Adsorptionsschritt.

Bei Einhaltung des vorgegebenen Fahrregimes konnte selbst nach mehr als 30 Zyklen kein Kapazitätsabfall oder eine Verschlechterung des Restfeuchtegehaltes nach höheren Werten im austretenden 1,2-Dichlorethan festgestellt werden.



Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Trocknen von Chlorkohlenwasserstoffen, die im Bereich 40 bis 150°C sieden, mit zeolithischen Molekularsieben nach dem Temperaturwechselprinzip, bei dem das Einsatzprodukt durch Adsorber geleitet wird, die im Wechsel Adsorptions-, Spül- bzw. Desorptions- sowie Kühlphasen unterworfen werden, gekennzeichnet dadurch, daß die Spül- bzw. Desorptionsphasen aus 3 Teilschritten zusammengesetzt sind, wobei im ersten Teilschritt eine Spülung mit einem Spülgas im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung bei Umgebungstemperatur, im zweiten Teilschritt eine Spülung mit einem Spülgas im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung bei einer Temperatur des Adsorptionsmittelbettes von 75 bis 90°C und einer Temperaturanstiegsrate von 1,0 bis 1,5 Grad/Min. sowie im dritten Teilschritt zur Desorption des während der Adsorptionsphase adsorbierten Wassers eine Spülung mit Spülgas im Gegenstrom zur Adsorptionsrichtung bei einer Temperatur des Adsorptionsmittelbettes von 220 bis 270°C und einer Temperaturanstiegsrate von 0,8 bis 1,25 Grad/Min. vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Spülgas Stickstoff eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß im zweiten Teilschritt der Spül- bzw. Desorptionsphase eine durchschnittliche Abströmgeschwindigkeit zwischen  $1,8 \cdot 10^{-2}$  und  $2,0 \cdot 10^{-2}$  kg Chlorkohlenwasserstoff/kg Spülgas·Min. eingehalten wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Teilschritte 1 und 2 der Spül- bzw. Desorptionsphase in einem Zeitverhältnis von 1:4 oder höher durchgeführt werden.

**LSA/ENGLISH ABSTRACTS FOR**  
**DD 209 182 AND JP 8-173799**

1/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004061965

WPI Acc No: 84-207506/198434

XRAM Acc No: C84-087286

Drying chloro-hydrocarbon by adsorption on mol. sieve - with three stage  
desorption phase giving high capacity and min. decomposition

Patent Assignee: VEB CHEMIEKOMB BITT (FARF )

Inventor: HARMS U; HOESE W; KNOLL H; SCHMIDT P

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Main IPC | Week     |
|-----------|------|----------|-------------|------|----------|----------|----------|
| DD 209182 | A    | 19840425 | DD 241399   | A    | 19820705 |          | 198434 B |

Priority Applications (No Type Date): DD 241399 A 19820705

Patent Details:

| Patent    | Kind | Lan | Pg | Filing Notes | Application | Patent |
|-----------|------|-----|----|--------------|-------------|--------|
| DD 209182 | A    |     | 8  |              |             |        |

Abstract (Basic): DD 209182 A

Drying in the 40-150 deg.C. range is carried out with zeolitic mol. sieves by the temp. cycle principle. The charge is passed through the adsorber, which is subjected to adsorption, purging or desorption and cooling phases in the cycle.

The desorption phase comprises 3 stages, in each of which a purging gas is passed in countercurrent to the adsorption direction. The temp. of the bed of adsorbent is room temp. in the first stage; 75-90 deg.C. in the second stage, with a heat-up rate of 1.0-1.5 deg/min.; and 220-270 deg.C. in the third stage, with a heat-up rate of 0.8-1.25 deg/min., for desorption of the water adsorbed during the adsorption phase.

Pref. purging gas is N<sub>2</sub>. In stage 2, an average flow-off rate of  $1.8 \times 10 \text{ exp. }^{-2}$  to  $2.0 \times 10 \text{ exp. }^{-2}$  kg. (I)/kg. purging gas. min. is maintained. The time ratio of stages 1 and 2 of the desorption phase is 1:4 or higher.

In an example, 800 g. active type 4A mol. sieve were placed in an adsorber and charged with 1,2-dichloroethane (IA) (average water content ca. 0.2 wt.%) until break-through occurred. The linear flow rate was 6.5 cm./min. The dried (IA) had a residual moisture content of under 20 ppm. and the charging capacity of the mol. sieve was 15 g. H<sub>2</sub>O/100 g.

USE/ADVANTAGE - The process is useful for drying CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> etc. and their mixts. A high operating capacity is obtd. and decomposition of (I) is extremely slight.

**LSA/ENGLISH ABSTRACTS FOR**  
**DD 209 182 AND JP 8-173799**

0/0

Title Terms: DRY; CHLORO; HYDROCARBON; ADSORB; MOLECULAR; SIEVE; THREE;  
STAGE; DESORB; PHASE; HIGH; CAPACITY; MINIMUM; DECOMPOSE

Derwent Class: E16; J01

International Patent Class (Additional): C07C-017/38; C07C-019/02

File Segment: CPI